

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02284191
PUBLICATION DATE : 21-11-90

APPLICATION DATE : 26-04-89
APPLICATION NUMBER : 01106488

APPLICANT : BANDO CHEM IND LTD;

INVENTOR : SAKO YASUHIRO;

INT.CL. : G03G 21/00

TITLE : CLEANING BLADE FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC COPYING MACHINE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a cleaning blade having proper impact resilience even in the range of low temperatures by hardening a urethane polymer obtained by reacting polyester-polyol produced by opening a lactone ring with polyisocyanate.

CONSTITUTION: The material of the cleaning blade is obtained by using as a polyol component, the polyester-polyol produced by opening the lactone ring and substituted by lower alkyl groups, and as the isocyanate component, phenylenediisocyanate and the like having linear rigid molecular structure, reacting them, and hardening the obtained reaction product with a hardener, thus permitting the obtained resin to have a hardness of 65 - 80, an impact resilience of 25 - 70%, and a glass transition point of $\leq -10^{\circ}\text{C}$, and accordingly, the obtained cleaning blade to be superior in cleaning performance even at low temperatures.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-284191

⑫ Int. Cl.³
G 03 G 21/00

識別記号
3 0 3

庁内整理番号
6605-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)11月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子写真複写機用クリーニング・ブレード

⑮ 特 願 平1-106488

⑯ 出 願 平1(1989)4月26日

⑰ 発 明 者 迫 康 浩 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

⑱ 出 願 人 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

⑲ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真複写機用クリーニング・ブレード

2. 特許請求の範囲

(I) 低級アルキル基を置換基として有するラク
トンの開環ポリエステルポリオールと、フェニ
レンジイソシアネート、ナフタレンジイソシア
ネート及び／又はシクロヘキサレンジイソシア
ネートを反応させて得られるウレタンポリマー
を硬化剤にて硬化させてなることを特徴とす
る電子写真複写機用クリーニング・ブレード。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ポリウレタンからなり、反発弾性の
温度に対する変化率が小さい電子写真複写機用ク
リーニング・ブレードに関し、詳しくは、JIS A
硬度65～80であつて、且つ、0～60℃の温
度域にて反発弾性が25～70%の範囲にある電
子写真複写機用クリーニング・ブレードに関する。
従来の技術

普通紙を記録紙として用いる静電式電子写真複
写機によれば、一般に、感光体の表面に放電によ
り静電荷を与え、その上に画像を露光して静電潜
像を形成し、次に、逆極性を帯びたトナーを静電
潜像に付着させて現像し、そのトナー像を記録紙
に転写し、最後に、トナー像が転写された記録紙
を加熱し、トナーを記録紙上に定着させることに
よつて複写を行なう。従つて、複数枚の記録紙に
順次複写を行なうためには、上記工程において、
感光体より記録紙にトナー像を転写した後、感光
体の表面に残留するトナーを除去する必要がある。
その除去方式の一つとして、ブレードを感光体表
面に圧接し、感光体を摺擦してクリーニングする
ブレード・クリーニング方式が知られている。こ
のブレード・クリーニング方式のためのブレード
には、特に、耐摩耗性等の機械的強度がすぐれて
いることから、ポリウレタンからなる成形物が好
ましく用いられている。

従来、かかるポリウレタンは、一般に、市販の
ポリオール、例えば、ポリエチレンアジベートエ

ステルポリオール、ポリエチレンブチレンアジベートエステルポリオール、カプロラクトンエステルポリオール等のポリエステルポリオールや、ポリオキシプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのようなポリイソシアネートとの反応によつて製造されている。

このような従来のクリーニング・ブレードは、反発弾性の温度に対する変化率が大きく、通常、0～60℃の温度域で反発弾性は、10～85%にわたつて変化する。例えば、ポリエチレンアジベートと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとから得られるブレードは、低温特性に劣り、他方、ポリカプロラクトンエステルポリオールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとから得られるブレードは、低温特性にはすぐれるものの、40～50℃の温度域において、反発弾性が75%以上となる。通常、反発弾性が20%以下になれば、クリーニング性能が大幅に低下し、他方、70%以上になれば、磨光体表面をブレード

が圧接するとき、異音、所謂鳴きを生じる。

そこで、低温での反発弾性を向上させるために、例えば、ポリイソシアネート含量を低減し、2官能の低分子量硬化剤を用いる方法も提案されているが、しかし、この方法によれば、逆に高温での反発弾性が著しく高くなり、ブレードが容易にへたたりを生じる。他方、高温での反発弾性を小さくするために、ポリイソシアネートの使用量を増加し、3官能以上の多官能硬化剤を多量に用いる方法も提案されている。この方法によれば、高温での反発弾性をある程度は、小さくすることができるが、得られるエラストマーのガラス転移点が著しく上昇し、低温域にてエラストマーがガラス状となるため、低温でのクリーニング特性が著しく低下する。

このように、従来、低温域から高温域にわたつて、適正な反発弾性を有するクリーニング・ブレードは知られていない。高温域での反発弾性を低下させるために、ポリカーボネートポリオールを用いることも提案されているが、得られるエラス

トマーのガラス転移点を著しく上昇させる。

そこで、クリーニング・ブレードにおけるかかる問題を解決するために、例えば、特開昭62-145274号公報には、ポリオキシテトラメチレングリコールとポリカプロラクトンエステルとの共重合により得られるポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタンを材質として用いるクリーニング・ブレードが提案されている。

発明が解決しようとする課題

本発明者らは、上記したような従来のポリウレタンからなる電子写真複写機用クリーニング・ブレードにおける問題を解決するために鋭意研究した結果、特に、ポリオール成分として、低級アルキル基を置換基として有するラクトンの開環ポリエステルポリオールを用い、ポリイソシアネート成分として、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート及び／又はシクロヘキサレンジイソシアネートを用い、これらを反応させて得られるウレタンプレポリマーを硬化剤にて硬化

させることによつて、硬度(JIS A)が65～80の範囲にあり、0～60℃の温度域において反発弾性が25～70%の範囲にあり、しかも、ガラス転移点が-10℃以下であるクリーニング・ブレードを得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

課題を解決するための手段

本発明による電子写真複写機用クリーニング・ブレードは、低級アルキル基を置換基として有するラクトンの開環ポリエステルポリオールと、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート及び／又はシクロヘキサレンジイソシアネートを反応させて得られるウレタンプレポリマーを硬化剤にて硬化させてなることを特徴とする。

本発明において用いる低級アルキル基を置換基として有するラクトンの開環ポリエステルポリオールとしては、例えば、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- ϵ -カプロラクトン、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラク

トン等の開環ポリエステルポリオールを挙げることができる。これらは単独にて、又は2種以上の混合物として用いることができる。

ポリウレタンエラストマーの反発弾性は、ソフトセグメント鎖のミクロブラウン運動の容易性と関係しており、50～60℃の高温域で反発弾性が増すのは、このような温度域では、ソフトセグメント鎖のミクロブラウン運動に加え、ハードセグメント鎖とソフトセグメント鎖の間の水素結合や、ソフトセグメント鎖の間の弱い水素結合のような二次結合が切断されて、ソフトセグメント鎖の運動性が増大するためである。そこで、本発明においては、上記のようなソフトセグメント鎖の運動性を抑えるために、立体障害を有する側鎖メチル基やエチル基等の低級アルキル基を有するラクトンの開環ポリエステルポリオールをポリオール成分として用いるのである。

しかし、上記のようなポリオール成分に対して、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートのように屈曲した構造を有

するポリイソシアネートをポリイソシアネート成分として用いるときは、得られるポリウレタンエラストマーは、その硬度がクリーニング・ブレードとしては十分でなく、また、高温において、尚、高い反発弾性を有する。そこで、硬度を高めるために、ポリイソシアネートの使用量を増やせば、得られるエラストマーのガラス転移点が著しく低く、20℃付近にて反発弾性の低下を招く。

本発明によれば、ハードセグメントを構成するポリイソシアネート成分として、分子が直線状剛直であるフェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート又はシクロヘキサレンジイソシアネートを用いることによつて、ハードセグメントの硬度を高めて、硬度65～80を確保し、且つ、ハードセグメントの凝集力を高めて、ソフトセグメント鎖の分子運動を抑制し、かくして、ポリウレタンの反発弾性の温度に対する変化率を小さくすることができる。更に、本発明によれば、用いるポリイソシアネートが直線剛直な構造を有するために、少量の使用にて、得られるエラスト

マーは、硬度が高く、且つ、ソフトセグメント鎖の多い構造を有し、エラストマーのガラス転移点を十分に低温域に保つことができる。

このような観点から、特に、本発明においては、ポリイソシアネートとしては、4,4'-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート及び／又は1,4-シクロヘキサレンジイソシアネートが好ましく用いられる。

ウレタンプレポリマーの調製は、常法によればよく、通常、上記ポリオールとポリイソシアネートとを60～100℃の温度で反応させて、末端イソシアネート基を有するプレポリマーを得る。

かかるプレポリマーの注型架構も、常法によればよく、液状プレポリマーに硬化剤及び必要に応じて触媒を加え、型に注入し、100～180℃の温度にて反応架橋させればよい。従つて、用いる硬化剤も従来より知られているものを適宜に用いることができ、例えば、1,4-ブタンジオール、エタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、

3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の2官能性硬化剤や、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、1,1,1-トリス(ヒドロキシエチル)プロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール等の3価及びこれ以上の多価アルコール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアミノ多価アルコール、及びこれら多官能性化合物にてアルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、又はこれらの混合物を開環重合させてなるアミノ多価アルコールが用いられる。

本発明においては、硬化剤としては、好ましくは、2価アルコールと3価アルコールとが併用される。但し、3価アルコールは、過多に用いるときは、得られるエラストマーの低温における反発弾性を低くするので、通常、2価アルコールと3価アルコールとの合計量に基づいて、40モル%

以下の範囲で用いられる。

これら硬化剤は、前記ウレタンプレポリマーに対して、通常、イソシアネート基とポリオール及び硬化剤の水酸基又はアミノ基の有する活性水素の当量数との比が1.00～1.50になるように配合される。

上記のような一次架橋の後、常法に従って二次架橋し、熟成した後、使用する電子写真複写機の規格に合わせて裁断されて、クリーニング・ブレードとして供される。

発明の効果

本発明によれば、ポリオール成分として、低級アルキル基を置換基として有するラク톤の開環ポリエステルポリオールを用いると共に、ポリイソシアネート成分として、直線状剛直な分子構造を有するフェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート及び／又はシクロヘキサンジイソシアネートを用い、これらを反応させて得られるウレタンプレポリマーを硬化剤にて硬化させることによつて、硬度が65～80の範囲にあり、

ネット基モル比0.5)をフレーク状のまま、一度に投入し、溶解させつつ、反応させた。100℃で4時間反応させて、ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート含量は、常法であるジブチルアミン法による測定の結果、3.63%であつた。

このようにして得られたプレポリマーを100℃で30分間、減圧脱泡した後、これに1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比85/15)を第1表に示すように、3.5重量部を加え、2分間激しく攪拌した後、遠心成形機に流し込み、150℃、60rpmにて1時間架橋成形した。この後、型からエラストマーを取出し、110℃で24時間、二次架橋させ、更に、室温で2週間熟成し、所定寸法に裁断して、クリーニング・ブレードを得た。

実施例2

実施例1において、硬化剤として、1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比72/28)3.5重量部を用いた以外は、

0～60℃の温度域において反発弾性が25～70%の範囲にあり、しかも、ガラス転移点が-10℃以下であつて、低温においても、クリーニング性能にすぐれるクリーニング・ブレードを得ることができる。

従つて、かかるクリーニング・ブレードは、広い温度域で実用性を有し、他方、電子写真複写機に大型の冷却設備を配設する必要がなく、電子写真複写機をコンパクトにし、且つ、その製造費用を低減することができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

ポリメチルバレロラクトンポリオール(クラレ特許クラボール2010、水酸基価56.4)100重量部をガラス製フラスコに秤り取り、これを100℃に昇温させた後、これにp-フェニレンジイソシアネート16重量部(水酸基/イソシア

実施例1と同様にして、クリーニング・ブレードを得た。

実施例3

実施例1において、硬化剤として、1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比60/40)3.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、クリーニング・ブレードを得た。

実施例4

実施例1と同じポリメチルバレロラクトンポリオール100重量部をガラス製フラスコに秤り取り、これを100℃に昇温させた後、これにシクロヘキサンジイソシアネート17重量部(水酸基/イソシアネート基モル比0.5)と、触媒としてのジブチルスズジラウレート0.03重量部を加え、100℃で4時間反応させて、ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート含量は、3.51%であつた。

このようにして得られたプレポリマーを100℃で30分間、減圧脱泡した後、これに1,4-ブ

タンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比85/15)3.5重量部を加え、2分間激しく攪拌した後、実施例1と同様にして、150℃で1時間遠心成形した。この後、得られたエラストマーを110℃で20時間、二次架橋させ、更に、室温で2週間熟成し、所定寸法に裁断して、クリーニング・ブレードを得た。

実施例5

実施例4において、硬化剤として、1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比60/40)3.5重量部を用いた以外は、実施例4と同様にして、クリーニング・ブレードを得た。

比較例1

実施例1と同じポリメチルバレロラクトンポリオール100重量部をガラス製フラスコに秤り取り、これを70℃に昇温させた。これに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート45重量部(水酸基/イソシアネート基モル比0.28)を加え、70℃で3時間反応させて、ウレタンプレポリマー

を得た。このウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート含量は、7.34%であつた。

このようにして得られたプレポリマーを100℃で30分間、減圧脱泡した後、これに1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比85/15)3.5重量部を加え、2分間激しく攪拌した後、実施例1と同様にして、150℃で1時間遠心成形した。この後、得られたエラストマーを110℃で20時間、二次架橋させ、更に、室温で2週間熟成し、所定寸法に裁断して、クリーニング・ブレードを得た。

比較例2

ポリカプロラクトンポリオール(ダイセル製ブラックセル20N、水酸基価56.0)100重量部をガラス製フラスコに秤り取り、これを100℃に昇温させた。これに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート16重量部(水酸基/イソシアネート基モル比0.5)を加え、100℃で4時間反応させて、ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート含

量は、3.63%であつた。

このようにして得られたプレポリマーを100℃で30分間、減圧脱泡した後、これに1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比85/15)3.5重量部を加え、2分間激しく攪拌した後、実施例1と同様にして、150℃で1時間遠心成形した。この後、得られたエラストマーを110℃で20時間、二次架橋させ、更に、室温で2週間熟成し、所定寸法に裁断して、クリーニング・ブレードを得た。

比較例3

ポリエチレンアジベート(三洋化成工業製サンエスター2620、水酸基価53.1)100重量部をガラス製フラスコに秤り取り、これを100℃に昇温させた後、これにシクロヘキサンジイソシアネート17重量部(水酸基/イソシアネート基モル比0.5)と、触媒としてのジブチルスズジラウレート0.03重量部を加え、100℃で4時間反応させて、ウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーにおけるイソシアネー

ト含量は、3.40%であつた。

このようにして得られたプレポリマーを100℃で30分間、減圧脱泡した後、これに1,4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物(モル比60/40)3.5重量部を加え、2分間激しく攪拌した後、実施例1と同様にして、150℃で1時間遠心成形した。この後、得られたエラストマーを110℃で20時間、二次架橋させ、更に、室温で2週間熟成し、所定寸法に裁断して、クリーニング・ブレードを得た。

以上のようにして得られたそれぞれのクリーニング・ブレードの硬度、0~60℃における反発弾性及びガラス転移点を第1表に示す。

尚、反発弾性は、JIS K 6301に準じて測定した。また、ガラス転移点は、5%伸張、10Hzの条件下に動的粘弾性のtan δのピーク温度から求めた。

比較例1によるクリーニング・ブレードは、低温における反発弾性が低く、ガラス転移点も高い。比較例2及び3によるブレードは、低温における反発弾性は向上しているものの、高温域のそれが

第 1 表

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
ポリウレタン原料配合 ¹⁾								
ポリオール	PMVL	PMVL	PMVL	PMVL	PMVL	PMVL	PCL	PEA
ポリイソシアネート	PPDI 16	PPDI 16	PPDI 16	CHDI 17	CHDI 17	MDI 45	PPDI 16	CHDI 17
トリメチロールプロパン	2.98	2.52	2.10	2.88	2.03	6.02	2.98	2.19
1,4-ブタンジオール	0.53	0.98	1.40	0.51	1.35	1.06	0.53	1.31
ポリウレタン物性								
硬度 (JIS A)	77	70	65	80	73	73	80	75
反発弾性 (%)	40	37	34	39	33	16	57	14
10℃	50	48	44	51	47	13	70	30
20℃	58	56	55	58	55	11	75	51
30℃	62	61	60	63	60	19	78	63
40℃	64	63	63	65	65	31	80	72
50℃	66	66	66	67	67	45	80	77
60℃	68	68	68	68	68	57	82	80
ガラス転移点 (℃)	-24	-21	-16	-34	-29	+3	-35	-29

(注) 1) ポリオール100重量部に対する重量部数

PMVL: ポリメチルバレロラクトン

PCL: ポリカプロラクトン

PEA: ポリエチレンアジベート

PPDI: p-フェニレンジイソシアネート

CHDI: シクロヘキサレンジイソシアネート

MDI: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

著しく高い。

これらに対して、本発明によるブレードは、い
ずれも、高温域での反発弾性を抑えつつ、低温域
にて大きい反発弾性を有しており、しかも、ガラ
ス転移点も十分に低温域にある。

特許出願人 バンドー化学株式会社

代理人 弁理士 牧 野 逸 郎



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.